Über den Dysanalyt von Vogtsburg im Kaiserstuhl

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde,
vorgelegt der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät der
Albert - Ludwigs - Universität zu
Freiburg im Breisgau

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

von

Ernst Hugel
aus Münchingen

Freiburg i. Br.
C. A. Wagners Hof- und Universitätsbuchdruckerei
1912

Dekan:
Geh. Hofrat Prof. Dr. Stickelberger.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Das jetzt Dysanalyt genannte Mineral wurde 1824 von Butzengeiger im körnigen Kalk von Vogtsburg im Kaiserstuhl entdeckt. Nach seinem chemischen Verhalten wurde es von Walchner[1] für Titansäure gehalten, der etwas titansaures Eisen und Mangan beigemengt sei. Da die Kristallform und einige andere Eigenschaften nicht mit dem Rutil übereinstimmten, trennte er es als neue Mineralart unter dem Namen hexaedrisches Titanerz davon ab, während C. v. Leonhard und Eisenlohr[2] diese Trennung nicht nötig hielten und es bis auf weiteres zum Rutil rechneten.

Nach der Entdeckung des Perowskits durch G. Rose wurde auch das Vogtsburger Mineral gewöhnlich als Perowskit bezeichnet, da es diesem jedenfalls außerordentlich ähnlich war. So faßt es Breithaupt[3] in seiner Mineralogie unter dem Namen Symmetrites titanicus (hexaedrisches Titanerz Walchner, Perowskit G. Rose) mit diesem zusammen. J. Schill[4] erwähnt zwar in seiner Beschreibung des Kaiserstuhls im Text

[1] C. v. Leonhards Zeitschr. f. Mineralogie 1825, Bd. 1, S. 516.

[2] O. Eisenlohr, Geognostische Beschreibung des Kaiserstuhls bei Freiburg i. Br. Inaug.-Dissertation Heidelberg 1829, S. 74.

[3] A. Breithaupt, Handbuch der Mineralogie Bd. 3, S. 774 (1847).

[4] J. Schill, Geognost.-mineralog. Beschreibung des Kaiserstuhlgebirges. 2. und 3. Heft der Beiträge zur geognost.-mineralog. Kenntnis des Großherzogtums Baden, herausgegeben von G. Leonhard, S. 30 und 36 (1854).

Rutil und hexaedrisches Titanerz; in der Zusammenstellung der Mineralien nennt er dagegen nur Perowskit.

Auch G. Leonhard[1] spricht in seinen Mineralien Badens schlechtweg von Perowskit. Ebenso Kenngott, Volger und Quenstedt[2].

Die Richtigkeit dieser Auffassung, die sich zunächst nur auf die Kristallform und einige physikalische Eigenschaften gründete, schien ihre Bestätigung durch eine von Seneca[3] ausgeführte Analyse zu finden, und so behielt das Mineral den Namen Perowskit bei, bis endlich Knop[4] 1877 zeigte, daß es erhebliche Mengen Niobsäure, sowie auch seltene Erden enthält, die von Seneca übersehen und teils mit der Titansäure, teils mit dem Calcium zusammen bestimmt waren. Da es sich somit doch um ein neues, vom Perowskit verschiedenes Mineral handelt, gab ihm Knop den neuen Namen Dysanalyt, weil seine Analyse besondere Schwierigkeiten machte. Nach Knop ist der Dysanalyt im wesentlichen eine isomorphe Mischung von Metatitanaten mit Niobaten, wobei die Base hauptsächlich Kalk, außerdem Eisenoxydul, Ceroxyd und Natron ist. Der Dysanalyt würde hiernach eine Mittelstellung einnehmen zwischen dem Perowskit, dem reinen Titanat, einerseits, und dem gleich-

[1] G. Leonhard, Die Mineralien Badens. 2. Aufl. Stuttgart 1855, S. 25. — Geognostische Skizze des Großherzogtums Baden. 2. Aufl. Stuttgart 1861, S. 152.

[2] A. Kenngott, Übersicht der Resultate mineralogischer Forschungen im Jahre 1855, S. 85.

[3] F. Seneca, Analyse des Perowskits von Schelingen (in Wirklichkeit von Vogtsburg, wie auch im Text steht. Die beiden Orte wurden häufig miteinander verwechselt) am Kaiserstuhl. Liebigs Annalen d. Chem. und Pharm. 104, 371 (1857).

[4] A. Knop, Dysanalyt, ein pyrochlorartiges Mineral. Zeitschr. f. Kristallogr. 1, 3 (1877).

falls im Kaiserstuhl vorkommenden Koppit, dem Niobat, anderseits. Der Koppit enthält auch noch Fluornatrium und schließt sich dadurch an die Pyrochlormineralien an.

In jüngster Zeit ist der Dysanalyt von Vogtsburg von HAUSER[1] analysiert worden. Die von HAUSER gefundenen Zahlen weichen von denen der KNOPschen Analyse ziemlich bedeutend ab. Namentlich den Gehalt an Niobsäure findet HAUSER sehr viel kleiner, so daß es nach ihm kaum gerechtfertigt ist, eine neue Mineralart aufzustellen. Der Dysanalyt wäre dann doch nichts anderes als ein niobhaltiger Perowskit.

Lange Zeit war das Vogtsburger Vorkommen das einzig bekannte. In den sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts fand FISCHER[2] ihn auch in dem körnigen Kalk von Schelingen, was von KNOP[3] mit Unrecht bezweifelt wurde. Die Originalstücke von FISCHER liegen in der hiesigen mineralogischen Sammlung und enthalten zweifellosen Dysanalyt. Allerdings kommt er nicht in dem Koppitkalkstein, auf den KNOP ohne Grund FISCHERS Angabe bezog, vor, sondern in einem Kalk gegen die Katharinenkapelle zu; die genaue Fundstelle ist nicht mehr bekannt und in neuerer Zeit nicht wieder aufgefunden worden.

1890 fand MAR[4], daß der Perowskit vom Magnet Cove (Arkansas) mehrere Prozent Niobsäure, außerdem auch noch Tantalsäure, sowie seltene Erden enthält, und bezeichnet ihn daher auch als Dysanalyt. Kristallogra-

[1] O. HAUSER, Über den sog. Dysanalyt von Vogtsburg im Kaiserstuhl. Zeitschr. f. anorganische Chemie 60, 237 (1908).

[2] Neues Jahrb. f. Mineralogie usw. 1865, S. 439.

[3] A. KNOP, Der Kaiserstuhl im Breisgau. Leipzig 1892, S. 43.

[4] F. W. MAR, On the so-called Perofskite from Magnet Cove (Arkansas). Amer. Journ. of Science (3. Ser.) 40, 403 (1890).

phisch stimmt er nach den Untersuchungen von Ben Saude[1] mit den echten Perowskiten durchaus überein.

Zambonini[2] hat 1908 Dysanalyt aus den Kalkblöcken des Monte Somma beschrieben.

Der Dysanalyt kristallisiert in Würfeln, die nach Walchner 1—3 Linien, nach Knop bis 2 mm, nach Hauser bis 3 mm Kantenlänge erreichen. Sowohl Seneca wie auch Knop und Hauser erwähnen ausdrücklich, daß andere Formen nie beobachtet seien. Die Angabe von Hauser, daß nach Knop auch Oktaeder vorkommen, beruht wohl auf einer Verwechslung mit Koppit; Knop erwähnt nirgends etwas davon.

Der Dysanalyt spaltet nach dem Würfel (Walchner) sehr deutlich (Seneca), ziemlich deutlich (Knop). Nach Hauser ist dagegen keine Spaltbarkeit vorhanden und auch im Dünnschliff nicht zu erkennen. Nach Seneca sind die einzelnen Würfel immer Aggregate von kleineren Würfelchen.

Die Kristalle sind von vielen kleinen Poren durchzogen (Walchner, Quenstedt, Kenngott). Nach Hauser enthalten sie viele Einschlüsse von fremden Bestandteilen (Silikaten).

Die Farbe ist eisenschwarz. Während Walchner und Hauser ihm Metallglanz zuschreiben, spricht Knop von halbmetallischem Glanz, Seneca von metallähnlichem Glasglanz.

---

[1] P. J. Holmquist, Synthetische Studien über die Perowskit- und Pyrochlormineralien. Bull. of the geol. Institut. of Upsala 3, 14 (1896).

[2] F. Zambonini, Sulla disanalite del Monte Somma. Rendiconto R. Acad. delle Scienze Fis. e Mat. di Napoli 1908, S. 134. Ref. N. Jahrb. f. Mineralogie usw. 1909, I, 345. — Mineralogia Vesuviana. Napoli 1910, S. 309.

Knop hebt die völlige Undurchsichtigkeit hervor im Gegensatz zum Perowskit, der im Dünnschliff durchsichtig bis durchscheinend wird. Nach Hauser ist dies auch beim Dysanalyt der Fall. Die Grundmasse ist nach ihm vollständig isotrop, enthält aber doppeltbrechende Bestandteile eingelagert.

Das spezifische Gewicht bestimmte Walchner zu 4,2; Seneca zu 4,02; Knop zu 4,13; Hauser zu 4,21. Auch hier gibt Hauser als von Knop gefundenen Wert 4,17 an; Knop erwähnt zwar, daß sein Wert wahrscheinlich etwas zu niedrig sei, sagt aber nirgends, daß gerade 4,17 richtig wäre.

Die Härte ist nach Walchner größer als beim Apatit. Nach Seneca beträgt sie 5—6. Knop sagt nur, daß das Mineral nicht sehr hart sei, und Hauser will die geringe Härte 4—5 gegenüber der Härte 5—6 beim Perowskit auf Verwitterung zurückführen.

Der Dysanalyt ist spröde, nicht magnetisch und leitet die Elektrizität nicht (Walchner). Er ist unschmelzbar (Walchner). Nach Walchner ist er in Säuren unlöslich; nach Knop wird er von den gewöhnlichen konzentrierten Säuren äußerst schwierig zersetzt, leicht dagegen von Flußsäure.

Walchner konnte qualitativ neben Titansäure Eisen und Mangan nachweisen. Seneca fand bei der quantitativen Analyse die Zusammensetzung

TiO_2	58,95	59,30
CaO	35,69	35,94
FeO	6,23	5,99
	100,87	101,23

Dies stimmt ziemlich genau auf die Formel des Perowskits $CaTiO_3$, wenn man annimmt, daß der Kalk zum Teil durch Eisenoxydul ersetzt ist.

Knop erhielt bei seiner Analyse die unter 1 angegebenen Zahlen. Nach Abzug der nur eine Verunreinigung darstellenden Kieselsäure auf 100 umgerechnet ergibt sich die Zusammensetzung unter 2. Nach Knop stimmt dies sehr annähernd auf die Formel $6\,RTiO_3 \cdot RNb_2O_6$. Die von Knop gegebene Ableitung ist jedoch nicht ganz richtig, da er alle basischen Metalle als gleichwertig behandelt. Bei richtiger Ableitung bleibt ein ziemlich erheblicher Überschuß an freier Säure.

Hauser fand die unter 3 angegebene Zusammensetzung. Wie man sieht, stimmen die Analysen von Knop und Hauser sehr wenig überein.

	1	2	3
TiO_2	40,57	41,47	50,93
Nb_2O_5	22,73	23,23	4,86
SiO_2	2,31	—	2,21
CaO	19,36	19,77	25,60
FeO	5,70	5,81	9,22
MnO	0,42	0,43	0,23
MgO	Spuren	—	—
Na_2O	3,50	3,57	4,37
K_2O	Spuren	—	—
Ce_2O_3	5,58	5,72	2,80
Al_2O_3	kleine Mengen	—	—
F	Spuren	—	—
	100,17	100,00	100,22

Den Unterschied im Niobgehalt glaubt Hauser auf die von Knop angewandte mangelhafte Trennungsmethode

für Niob und Titan zurückführen zu müssen. Bei den übrigen Bestandteilen nimmt er an, daß das Mineral nicht einheitlich sei und daher eine wechselnde Zusammensetzung besitze. Auf Grund seiner Analyse kommt Hauser zu dem Schluß, daß der Dysanalyt von Vogtsburg keine selbständige Mineralart ist, sondern ein durch Einschlüsse verunreinigter Perowskit, dessen Gehalt an Niobsäure und Ceriterden nur auf dem Vorhandensein eben dieser Einschlüsse beruhe.

Der Dysanalyt vom Magnet Cove hat nach Mar folgende Zusammensetzung:

TiO_2	44,12
Nb_2O_5	4,38
Ta_2O_5	5,08
SiO_2	0,08
CaO	33,22
FeO	0,23
Fe_2O_3	6,16
MgO	0,74
Cererden	0,10
Yttererden	5,42
	99,53

Man sieht hiernach nicht recht ein, warum Mar das Mineral als Dysanalyt bezeichnet, da es doch eine ganz andere Zusammensetzung hat. Er stellt dafür die Formel $23\,RO \cdot 2\,R_2O_3 \cdot R_2O_5 \cdot 20\,RO_2$ auf. Es ist mithin eine erhebliche Menge eines spinellartigen Bestandteils vorhanden, der dem Dysanalyt durchaus fehlt.

Für den Dysanalyt vom Monte Somma gibt Zambonini an, daß er kristallinische Massen von blättriger

Struktur bildet. Der einzige beobachtete Kristall ist ein Würfel mit Andeutungen des Rhombendodekaeders. Er zeigt Spaltbarkeit nach dem Würfel, ist eisengrau bis eisenschwarz gefärbt und besitzt Metallglanz. Die Härte ist 5,5, das spezifische Gewicht kleiner als beim Rutil. Zambonini gibt ihm die Formel $RTiO_3 \cdot nR(NbO_3)_2$, worin R hauptsächlich Calcium und Eisen ist. Dies gründet sich jedoch anscheinend nur auf eine qualitative Analyse. Hieraus geht natürlich nicht hervor, wie groß der Niobgehalt ist, ob er mehr als nur eine kleine Verunreinigung darstellt. In diesem Fall wäre auch dieses Mineral nur ein unreiner Perowskit.

Da für den Dysanalyt ein erheblicher Gehalt an Niobsäure wesentlich ist, würde es somit, wenn die Analyse von Hauser richtig wäre, bis jetzt überhaupt keinen Dysanalyt geben und der Name müßte daher ganz gestrichen werden, was auch von Hauser befürwortet wird.

Eine erneute Untersuchung erschien aus diesem Grunde nicht überflüssig. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Meigen habe ich daher das Vogtsburger Mineral nochmals analysiert und dabei besondere Sorgfalt auf die Trennung von Niob und Titan verwendet. Sowohl Knop wie Hauser hatten nur eine verhältnismäßig geringe Menge Material für ihre Untersuchungen zur Verfügung, Knop gegen 50 g, Hauser etwa 20 g, das außerdem offenbar auch nicht ganz rein gewesen ist. Durch die Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Dr. G. Meyer konnte ich dagegen über ein ungewöhnlich reiches Material verfügen. Herr Prof. Meyer hat durch Auflösen von etwa 800 kg des körnigen Kalksteins von Vogtsburg im ganzen etwa 4 kg Dysanalyt gewonnen. Für die Analyse konnten so nur die allerreinsten und

besten Kristalle ausgelesen werden. Bei der großen Masse war es außerdem möglich, auch auf solche Bestandteile zu prüfen, die nur in sehr geringen Mengen vorhanden sein konnten. Da nach den Untersuchungen von Herrn Prof. Meyer der Dysanalyt Radium enthält, war es besonders wichtig, auch auf das Vorhandensein von Uran und Thor zu prüfen. Für die Überlassung des Untersuchungsmaterials sage ich Herrn Professor Dr. Meyer auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

Trennungsmethoden für Niob und Titan.

Die Hauptschwierigkeit bei der Analyse des Dysanalyts besteht, wie schon von KNOP betont wurde, in der Trennung der Titan- und Niobsäure. MARIGNAC bezeichnete seinerzeit diese Trennung als das schwierigste Problem der anorganischen Chemie und noch 1907 kommt WARREN[1] zu dem Schluß, „daß es keine Methode gibt, welche mehr als eine angenäherte Trennung der fraglichen Elemente gestattet". WEISS und LANDECKER[2], die in neuester Zeit umfangreiche Untersuchungen über die Trennung beider Säuren angestellt haben, schreiben hierüber: „Man sollte erwarten, daß zwischen Elementen, die — trotz großer Ähnlichkeit — so viele durchaus verschiedene Reaktionen zeigen, eine Trennung sehr leicht möglich sein müsse, doch lehrt die Praxis das Gegenteil."

Die Schwierigkeit der Trennung ist vor allem dadurch bedingt, daß die beiden Säuren sich in ihrem Verhalten derart beeinflussen, daß jede von ihnen bei Gegenwart der andern ganz andere Reaktionen gibt, als wenn sie allein vorhanden ist. So wird z. B. Titansäure bei Anwesenheit von Niobsäure durch manche Reagentien

[1] C. H. WARREN, Über die Bestimmung von Niob und Tantal bei Gegenwart von Titan. Zeitschr. f. Krist. 43, 26 (1907).

[2] L. WEISS und M. LANDECKER, Untersuchungen über die quantitative Bestimmung der Erdsäuren. Zeitschr. f. anorgan. Chem. 64, 65 (1909).

teilweise oder sogar vollständig gefällt, die in reinen Titanlösungen keine Fällung bewirken, und umgekehrt.

Es gibt zwar einige Verfahren, nach welchen man aus Gemischen beider Säuren reine Niobsäure herstellen kann, doch verlaufen diese meist nicht quantitativ und können daher für die Analyse nicht in Betracht kommen.

Die erste Trennungsmethode wurde von H. Rose angegeben. Die Erdsäuren werden mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen und die Schmelze mit kaltem Wasser ausgelaugt, wobei das Niob im Rückstand bleiben soll, während Titan in Lösung geht. Hermann empfahl zum Auslaugen heißes Wasser; wie schon Marignac zeigte, führt dies ebensowenig zum Ziele. Warren[1] prüfte in neuerer Zeit diese Methode nochmals und erhielt durchaus unbefriedigende Resultate. Zum gleichen Ergebnis kamen auch Weiss und Landecker[2].

Wahrscheinlich gründet sich auf Roses Angabe die in der Literatur noch mehrfach anzutreffende Behauptung, die Niobsäure würde durch Schmelzen mit Pyrosulfat nicht aufgeschlossen. Weiss und Landecker haben diese Angabe bereits widerlegt und ich kann ihr Ergebnis durchaus bestätigen. Kocht man die Pyrosulfatschmelze mit Wasser aus, so bleibt allerdings ein Teil der Niobsäure ungelöst. Versetzt man aber mit Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd, so löst sich alles glatt auf.

Eine weit bessere Trennungsmethode rührt von Marignac[3] her. Sie beruht auf der verschiedenen Lös-

[1] C. H. Warren a. a. O.

[2] L. Weiss und M. Landecker a. a. O.

[3] Marignac, Versuche über die Trennung der Niobsäure von der Titansäure. Journ. f. prakt. Chemie 102, 448 (1867).

lichkeit des Kaliumtitanfluorids und des Kaliumnioboxyfluorids; ersteres ist bedeutend schwerer löslich und scheidet sich infolgedessen auf Zusatz von Fluorkalium ab. Es wird aber auch hier, selbst bei sehr vielen Kristallisationen keine vollkommene Trennung erreicht. Die Methode war aber, in Ermangelung einer besseren, lange im Gebrauch und wird auch heute noch bei der Darstellung reiner Niobsäure namentlich zum Bewältigen größerer Substanzmengen angewendet.

Die von Knop[1] bei der Analyse des Dysanalyt benutzte Methode beruht auf der verschiedenen Flüchtigkeit des Titan- und Niobchlorides, deren Siedepunkte bei 136° und 240,5° liegen. Er verrührte die Erdsäuren in einem Platinschiffchen mit poröser Kohle und Alkohol zu einer Paste, brachte diese in eine Verbrennungsröhre und das Ganze in einen Bunsenschen Verbrennungsofen. Die Luft wurde durch Chlor verdrängt und dann das Rohr unter weiterem Durchleiten von Chlor erhitzt. Das Titanchlorid wurde vollständig abdestilliert und in einer mit Alkohol beschickten Vorlage aufgefangen. Das Niobchlorid setzte sich als weißes Sublimat im kälteren Teile des Rohres ab und wurde nach Beendigung der Destillation mit Wasser herausgespült. Beide Fraktionen wurden dann nochmals destilliert.

Bei dieser Methode können sich die beiden Elemente nicht gegenseitig beeinflussen, wie dies bei Lösungen der Fall ist. Wenn die Trennung einigermaßen quantitativ verlaufen soll, muß die Luft vor dem Erhitzen vollständig entfernt werden. Es bilden sich sonst die schwerer flüchtigen Oxychloride. Ebenso werden die Chloride

[1] Knop, Zeitschr. f. Krist. 1, 3 (1877).

durch Spuren von Feuchtigkeit zersetzt. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die Titanchloriddämpfe leicht Niobchlorid mitreißen.

Ich versuchte diese Methode zu verbessern und führte Destillationen in Salzsäuregas, Chlor, Tetrachlorkohlenstoff und Gemischen derselben aus. Um hierbei die Temperatur bequem regeln zu können, wurde ein elektrischer Widerstandsofen benützt. Trotz sehr vieler Versuche konnte keine Trennung erzielt werden. Die Temperatur, bei der die Gase mit der Niob- oder Titansäure in Reaktion treten, liegt höher als die Siedepunkte der Chloride. Ähnliche und zum Teil gleiche Versuche sind schon früher von Hall und Smith[1] ebenfalls mit negativem Erfolg ausgeführt worden. Ich erhielt von dieser Arbeit erst Kenntnis, als ich meine Versuche bereits abgeschlossen hatte. Auch die Anwendung von Chlorschwefel führte bei ihnen zu keinem Ergebnis.

Pisani[2] bestimmte den Titangehalt durch Reduktion der sauren Lösung mit Zink und nachheriges Titrieren mit Kaliumpermanganat auf massanalytischem Wege. Die Methode ist jedoch völlig unzuverlässig.

Osborn[3] bestimmte die Titansäure kolorimetrisch neben Niobsäure, nachdem zunächst beide Säuren reduziert und mit Kaliumpermanganat titriert wurden. Für die Brauchbarkeit dieses Verfahrens wird nur eine Beleganalyse mitgeteilt.

---

[1] R. D. Hall, Observations on the metallic Acids. Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1235 (1904). — R. D. Hall and E. F. Smith, Some Observations on Columbium. Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 1369 (1905).

[2] Pisani, Journal f. prakt. Chem. 102, 450 (1867).

[3] Osborn, Amer. Journ. of Science (3) 30, 329 (1885).

Demarçay[1] neutralisiert eine kochende Lösung von Kaliumnioboxyfluorid und Kaliumtitanfluorid genau mit Ammoniak. Die Niobsäure fällt hierbei vollständig aus, während Titansäure in Lösung bleibt. Nach den Angaben von Hall[2], der das Verfahren nachprüfte, neutralisiert man besser die kalte Lösung und erhitzt dann erst zum Sieden. Nach zweimaligem Fällen betrug der Titangehalt der Niobsäure 0,02%, doch wird nicht angegeben, ob die Fällung des Niobs auch wirklich quantitativ ist.

Ich habe dieses Verfahren ebenfalls nachgeprüft. Da die Ausführung weder von Demarçay noch von Hall genau beschrieben wird, mußten die geeignetsten Bedingungen erst ausprobiert werden. Folgende Arbeitsweise hatte die besten Ergebnisse:

Die Erdsäuren wurden unter Umrühren und gelindem Erwärmen (Mikrobrenner) in Flußsäure gelöst, mit etwas Wasser verdünnt, mit Phenolphtaleïn versetzt und zum Sieden erhitzt. In die kochende Lösung ließ ich aus einer Bürette Ammoniak (etwa 8—9prozentig) zufließen, bis die Lösung deutlich rot gefärbt war. Der zuerst entstehende Niederschlag löst sich beim Kochen größtenteils oder auch vollständig wieder auf. Beim Erkalten scheidet sich die Niobsäure als dicker, flockiger Niederschlag ab. Dieser wurde abfiltriert (Glas wird hierbei nicht angegriffen) und mit heißer Ammonnitratlösung ausgewaschen. Das Filtrat wird in einer Platinschale aufgefangen, einige Tropfen Flußsäure zugesetzt und das

[1] E. Demarçay, Sur la séparation du titane d'avec le niobium et le zirconium. Compt. rend. de l'Acad. des sciences 100, 740 (1885).

[2] R. D. Hall, Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1245 (1904).

Verfahren wiederholt. Die das Titan enthaltenden Filtrate werden mit einem reichlichen Überschuß von Ammoniak und mit festem Ammonnitrat versetzt und längere Zeit gekocht. Das Titan wird hierdurch ausgefällt. Im Filtrat wird durch weiteres Kochen geprüft, ob noch Titan vorhanden ist. Die Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd ist in diesem Fall wegen der Anwesenheit von Flußsäure nicht anwendbar. Die Niederschläge können ohne weiteres geglüht werden.

Auf diese Weise erreicht man, daß das Niob quantitativ, wenn auch titanhaltig abgeschieden wird; doch läßt sich der Titangehalt leicht kolorimetrisch bestimmen. Man kann diese Reaktion, wie dies von Hall und Smith geschieht, auch zur Darstellung reiner Niobsäure verwenden, nur darf man dann nicht so stark neutralisieren.

Nach dieser Arbeitsweise wurden folgende Resultate erzielt:

1. Verwendet:		0,1131 g Nb_2O_5
	0,2340 g K_2TiF_6 =	0,0780 g TiO_2
	Summe:	0,1911 g
Gefunden:		Fehler:
	0,1114 g Nb_2O_5;	— 0,0017 g
	0,0723 g TiO_2;	— 0,0057 g
Summe:	0,1837 g;	— 0,0074 g
2. Verwendet:		0,0896 g Nb_2O_5
		0,1426 g TiO_2
	Summe:	0,2322 g
Gefunden:		Fehler:
	0,0864 g Nb_2O_5;	— 0,0032 g
	0,1456 g TiO_2;	+ 0,0030 g
Summe:	0,2320 g;	— 0,0002 g

3. Verwendet:	0,0456 g Nb_2O_5	
	0,0776 g TiO_2	
	Summe: 0,1232 g	
Gefunden:		Fehler:
	0,0424 g Nb_2O_5;	— 0,0032 g
	0,0763 g Ti_2O;	— 0,0013 g
	Summe: 0,1187 g;	— 0,0045 g

Der Titanniederschlag muß gut ausgewaschen werden, um das Ammoniumfluorid zu entfernen. Es bildet sich sonst Titanfluorid, welches sich beim Glühen verflüchtigt, wodurch der Titangehalt zu niedrig gefunden wird. Truchot[1] hat die Flüchtigkeit des Titanfluorids nachgewiesen und ich habe mich durch Versuche selbst davon überzeugt.

1. Es wurden 0,0400 g TiO_2 mit Flußsäure abgeraucht; es hinterblieben 0,0341 g.
2. Dasselbe wurde wiederholt, aber 1 ccm doppeltnormale Schwefelsäure hinzugegeben.
   Angewandt: 0,042 g TiO_2. Gefunden: 0,043 g TiO_2.

Durch Zusatz von Schwefelsäure läßt sich also die Verflüchtigung des Titanfluorids vermeiden.

Hall und Smith[2] studierten die Einwirkung vieler organischer Säuren und Basen, insbesondere von Alkaloiden auf die Metallsäuren, doch lassen sich die gewonnenen Ergebnisse nur als qualitative Reaktionen verwenden.

Hauser[3] schied bei der Dysanalytanalyse das Titan

[1] Truchot. Die Bestimmung der Titansäure in Mineralien. Chem. Zentralblatt 1905, II, 75.

[2] A. a. O.

[3] O. Hauser, Risörit ein neues Mineral. Zeitschr. f. anorg. Chem 60, 230 (1908).

und Niob dadurch ab, daß er die Lösung der Pyrosulfatschmelze sehr stark verdünnte und zehn Stunden lang am Rückflußkühler kochte. Die so abgeschiedenen Säuren löste er in einer zehnprozentigen Lösung von Mannit in starker Kalilauge. Es wurde nun von etwa unaufgeschlossenen oder beim Kochen wieder ausgefällten Bestandteilen abfiltriert und das Filtrat in mäßig konzentrierte, gut gekühlte Schwefelsäure einfließen gelassen. Nach langem Stehen fällt nach Hausers Angaben nur Niob aus, während das Titan quantitativ in Lösung bleibt. Aus Hausers Mitteilung geht nicht hervor, ob er die Niob- und Titansäure jeweils auf Reinheit geprüft hat; auch gibt er keine Beleganalysen an. Die Methode ist der starken Kalilauge wegen unbequem und bringt wohl auch Kieselsäure mit in die Analyse, außerdem filtriert die Lösung sehr schlecht, und es müssen gehärtete Filter verwendet werden. Ich versuchte auch nach dieser Methode die Trennung der Erdsäuren, konnte aber keine brauchbaren Ergebnisse erzielen. Die abgeschiedene Niobsäure war titanfrei, doch fiel sie nur unvollständig aus.

Nach Lange[1] eignet sich Hausers Methode gut als Vortrennung, während sie allein angewendet, keine reinen Säuren liefert.

In jüngster Zeit haben Weiss und Landecker[2] eingehende Untersuchungen über die Trennung von Niob, Titan und Tantal angestellt und geben mehrere Metho-

[1] H. Lange, Studien über die Zusammensetzung heliumführender Mineralien. Inaug.-Dissertation Halle 1910.

[2] L. Weiss und M. Landecker, Untersuchungen über die quantitative Bestimmung der Erdsäuren. Zeitschr. f. anorg. Chem. 64, 65 (1909).

den an, die zu einer teilweisen oder auch vollständigen Trennung führen sollen.

Schmelzversuche mit Soda bestätigten die Angaben von Marignac und Wöhler, daß Titan zum Teil als in Wasser unlösliches Natriummetatitanat zurückbleibt, jedoch auch bis etwa zu 8% in Lösung geht.

Gute Ergebnisse hatten sie mit einer Soda-Salpeterschmelze. Es wird Soda eingeschmolzen, bis ein klarer Schmelzfluß entstanden ist. Dann werden die Säuren hinzugegeben, welche sich unter stürmischer Kohlensäureentwicklung lösen. Die Flamme wird hierauf weggenommen, etwa eine Messerspitze Natronsalpeter hinzugegeben und noch 10 Sekunden erhitzt. Wird der Schmelzkuchen mit Wasser ausgekocht, so bleibt der größte Teil des Titans als Natriummetatitanat zurück. Um den in Lösung gegangenen Teil des Titans zu fällen, wird in das kalte Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Natriumpolysulfid ausgewaschen. Die titanhaltigen Niederschläge werden in Schwefelsäure unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd gelöst, mit schwefliger Säure reduziert und mit Ammoniak gefällt. Die das Niob enthaltende Lösung wird zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht, dann angesäuert und mit Wasserstoffsuperoxyd auf Titan geprüft.

Zur Abscheidung des Niobs wird schweflige Säure zugesetzt und gekocht.

Bei einer Nachprüfung der Methode erhielt ich für die Summe der Säuren befriedigende Resultate. Die Niobsäure ließ sich aber bei meinen Versuchen nicht in einer Schmelze völlig abscheiden, doch war sie titanfrei. Ich arbeitete erst genau nach der gegebenen Vorschrift. Bei der Trennung der aus dem Dysanalyt ge-

wonnenen Erdsäuren war es jedoch zweckmäßiger, nicht erst die Soda einzuschmelzen, sondern diese zu den Erdsäuren, deren Gewicht bestimmt worden war, hinzuzugeben. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß nach dem Auskochen der Schmelze im Tiegel eine schwarze Kruste zurückbleibt. Sie wurde mit Pyrosulfat aufgeschlossen und erwies sich als titanhaltig. Bei dem Ansäuern der nur noch niobhaltigen Lösung fällt Schwefel aus. Dieser wurde abfiltriert und anfangs nicht weiter beachtet. Später wurde jedoch erkannt, daß er geringe Mengen Erdsäuren enthielt. Er wurde nun mit dem Filter verbrannt und der Rückstand bestimmt. Um zu richtigen Resultaten zu kommen, muß man diese beiden Umstände berücksichtigen.

Bei der Bestimmung der Erdsäuren wurde außerdem beobachtet, daß die beiden Säuren, auch wenn sie vom Filter getrennt worden waren, beim Glühen im Platintiegel immer zum Teil reduziert wurden. Man glüht daher zweckmäßig in einem Porzellantiegel und im elektrischen Ofen. Über ähnliche Beobachtungen berichten Weiss und Landecker.

Das Titan ist sehr schwer alkalifrei zu bekommen; man findet deshalb dafür häufig zu hohe Werte.

Bei den Versuchen wurden folgende Zahlen erhalten:

1. Verwendet:	0,0366 g Nb_2O_5	
	0,1474 g TiO_2	
Summe:	0,1840 g	
Gefunden:		Fehler:
	0,0156 g Nb_2O_5;	— 0,0210 g
	0,1688 g TiO_2;	+ 0,0214 g
Summe:	0,1884 g;	+ 0,0004 g

2. Verwendet:	0,0453 g Nb_2O_5	
	0,1090 g TiO_2	
Summe:	0,1543 g	
Gefunden:		Fehler:
	0,0370 g Nb_2O_5;	— 0,0083 g
	0,1213 g TiO_2;	+ 0,0123 g
Summe:	0,1583 g;	+ 0,0040 g
3. Verwendet:	0,1094 g Nb_2O_5	
	0,2770 g TiO_2	
Summe:	0,3864 g	
Gefunden:		Fehler:
	0,1084 g Nb_2O_5;	— 0,0010 g
	0,2813 g TiO_2;	+ 0,0043 g
Summe:	0,3897 g;	+ 0,0033 g

Bei 1 wurden bie Säuren nur einmal mit Soda und Salpeter geschmolzen, bei 2 zweimal und bei 3 dreimal.

Ob der Zusatz von Salpeter einen wesentlichen Einfluß auf die Trennung hat, erscheint mir fraglich, doch habe ich keine Versuche darüber angestellt. Nach HAUSER[1] sowie nach RUFF und SCHILLER[2] ist er gänzlich belanglos.

Durch Schmelzen mit Soda und Natriumsuperoxyd konnten WEISS und LANDECKER keine Trennung erzielen, ebensowenig mit Soda und Borax. Letztere Schmelze ist dagegen unter Umständen zur Aufschließung schwer zersetzbarer Mineralien geeignet. Der Dysanalyt läßt sich hierdurch ebenfalls bequem aufschließen.

[1] O. HAUSER, Über die Hydrosole der Niobsäure und der Tantalsäure und die Trennung des Niobs und Tantals nach WEISS-LANDECKER. Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, 100.

[2] O. RUFF und E. SCHILLER, Über Tantal- und Niobpentafluorid, sowie über die Reindarstellung der Tantal- und Niobsäure. Zeitschrift f. anorg. Chem. 72, 353 (1911).

Einen günstigen Erfolg hatten Weiss und Landecker dagegen mit einer Cyankalium-Ätzkalischmelze. Sie schmolzen im Silbertiegel Cyankalium und Ätzkali und gaben, sobald das Schäumen aufgehört hatte, die Säuren zu. Diese lösten sich unter Aufbrausen, wobei die Masse schwerflüssig wurde. Es wurde noch eine halbe Minute erhitzt. Der Schmelzkuchen wurde mit Wasser ausgekocht, wobei das Titan zurückblieb. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, der Cyanwasserstoff weggekocht, die etwa ausgefallene Niobsäure mit Wasserstoffsuperoxyd wieder gelöst und vom gebildeten Chlorsilber abfiltriert. Die Niobsäure wurde dann durch Kochen mit schwefliger Säure gefällt.

Auch durch Schmelzen mit Soda und Natriumsulfit erzielten Weiss und Landecker eine Trennung, doch geben sie keine Beleganalysen an.

Ferner stellten sie eine Reihe von Versuchen mit sauren Schmelzen an, die aber alle keine befriedigenden Ergebnisse hatten.

Schließlich hat auch noch Lange[1] eine Trennungsmethode mitgeteilt. Sie stützt sich auf die von Dittrich und Freund[2] gemachte Beobachtung, daß Titan mit Ammoniumsalicylat eine lösliche Verbindung gibt. Dittrich gründete darauf ein Verfahren zur Trennung von Zirkon und Titan. Lange fand, daß sich das Niob ebenso wie das Zirkon verhält und mit dem genannten Reagens eine unlösliche Verbindung eingeht. Zur Ausführung der

---

[1] H. Lange, Studien über die Zusammensetzung heliumführender Mineralien. Inaug.-Dissertation Halle 1910.

[2] M. Dittrich und S. Freund, Über eine neue Trennung von Titan und Zirkonium. Zeitschr. f. anorg. Chem. 56, 344 (1908).

Trennung gießt man die Lösung der Erdsäuren in eine Kasserolle, gibt 20prozentige Ammoniumsalicylatlösung hinzu[1] und erwärmt unter Umrühren mit einer Turbine eine Stunde lang.

Das Niob fällt als gelber, sehr voluminöser Niederschlag aus, die Lösung ist ebenfalls stark gelb gefärbt. Der Niederschlag wird abfiltriert und erst mit Ammoniumsalicylat, dann mit heißem Wasser ausgewaschen. Letzteres soll so lange fortgesetzt werden, bis mit Eisenchlorid keine Reaktion mehr eintritt. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand geglüht, mit Schwefelsäure aufgenommen und mit Ammoniak gefällt.

Das letztere, etwas langwierige Verfahren kann dadurch verkürzt werden, daß man das titanhaltige Filtrat mit Ammoniak bis zur Entfärbung kocht, wodurch das Titan völlig ausfallen soll. Diese Trennungsmethode wurde ebenfalls nachgeprüft, doch ließen die Ergebnisse viel zu wünschen übrig.

1. Verwendet:	0,0580 g Nb_2O_5	
	0,1190 g TiO_2	
Summe:	0,1770 g	
Gefunden:		Fehler:
	0,0474 g Nb_2O_5;	— 0,0106 g
	0,1292 g TiO_2;	+ 0,0102 g
Summe:	0,1766 g;	— 0,0004 g
2. Verwendet:	0,0800 g Nb_2O_5	
	0,1658 g TiO_2	
Summe:	0,2458 g	

[1] Lange nahm für etwa 3 g titanhaltiges Niobfluorkalium 500 ccm der 20prozentigen Lösung.

Gefunden:		Fehler:
	0,0205 g Nb_2O_5;	— 0,0595 g
	0,2258 g TiO_2;	+ 0,0600 g
Summe:	0,2463 g;	+ 0,0005 g

Über ähnliche Versuche berichtet J. H. Müller[1].

[1] John Hughes Müller, Die Einwirkung von Salicylsäure auf Metallsäuren. Chem. Zentralblatt 1911, II, 1337.

Analyse des Dysanalyts.

Knop führte die Dysanalytanalyse im wesentlichen in folgender Weise aus:

Das Mineral wurde mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen und die Schmelze in Wasser gelöst, wobei ein Teil der Niobsäure zurückblieb. Die Lösung wurde mit Weinsäure versetzt und nun mit Ammoniak Titan- und Niobsäure gefällt; das Eisen kann nachher mit Schwefelammonium abgeschieden werden. Im Filtrate wurden die seltenen Erden und das Calcium zusammen als Oxalate ausgefällt. Nach dem Glühen wurde der Kalk mit verdünnter Salzsäure gelöst, die zurückbleibenden seltenen Erden dann mit konzentrierter Schwefelsäure in Lösung gebracht und mit Ammoniak gefällt. Mangan und Tonerde wurden in besonderen Proben bestimmt. Zur Trennung des Titans und Niobs wurden entweder die abgeschiedenen Säuren oder fein pulverisierter Dysanalyt verwendet. Die hierbei angewandte Methode ist vorher bereits beschrieben worden.

Hauser schloß den Dysanalyt ebenfalls mit Pyrosulfat auf, verdünnte die erhaltene Lösung mit 2,5 l Wasser und kochte 10 Stunden lang am Rückflußkühler. Dann ließ er die gefällten Erdsäuren absitzen und prüfte die darüberstehende Lösung auf Titan. War solches noch vorhanden, so wurde weiter verdünnt und noch einige Zeit gekocht, bis keine Titanreaktion mehr ein-

trat. Die Erdsäuren wurden abfiltriert und in der früher angegebenen Weise mit alkalischer Mannitlösung getrennt. Im Filtrat wurden die andern Bestandteile nach den üblichen Methoden bestimmt.

Das mir zur Verfügung stehende Material war bereits in weitgehender Weise durch elektromagnetische Aufbereitung und Auslesen gereinigt.

Die noch verunreinigenden Bestandteile waren Quarz, Pseudobiotit, Brauneisenerz und Pyroxen. Das Gemenge wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure und nachherige Behandlung mit Kalilauge noch weiter gereinigt. Kristallisierter Dysanalyt wird von diesen Reagenzien nicht angegriffen; wenn er sehr fein gepulvert wird, löst ihn konzentrierte Salzsäure teilweise auf. Aus dem verbleibenden Rückstande wurden die Dysanalytkristalle mit der Pinzette herausgelesen und unter der Lupe die schönsten davon ausgesucht.

Der Dysanalyt kristallisiert stets in gut ausgebildeten Würfeln; kristallinische Massen wurden niemals beobachtet. Die Würfelflächen sind meist glatt und glänzend, häufig finden sich jedoch auch Anwachsstreifen parallel oder auch diagonal zu den Würfelkanten. Die meisten Würfel haben eine Kantenlänge von 1—2 mm, der größte Kristall besaß eine solche von 4 mm.

Der Dysanalyt besitzt makroskopisch eine mäßig gute Spaltbarkeit nach dem „Würfel“, die sich auch im Dünnschliff durch viele Spaltrisse zu erkennen gibt.

Die meisten Kristalle sind stark von Poren durchzogen, die sie im Dünnschliff zuweilen siebartig durchlöchert erscheinen lassen.

Die Würfel sind in frischem Zustand eisenschwarz gefärbt und zeigen einen halbmetallischen Glanz. Bei

der Verwitterung werden sie matt und nehmen eine weißlichgraue Farbe an. Sie sind an sich undurchsichtig, werden aber in den allerdünnsten Schliffen durchsichtig. In solchen Schliffen ist die hohe Licht- und geringe Doppelbrechung unschwer zu erkennen. Herr Privatdozent Dr. Soellner hatte die große Liebenswürdigkeit, einige solcher Schliffe genauer zu untersuchen und teilte mir darüber folgendes mit[1]:

„Der Dysanalyt wird im Dünnschliff bei intensiver Beleuchtung mit teils gelbbrauner, teils dunkelgrüner Farbe durchscheinend. Die Farbe wechselt fleckenweise. Ein schwacher Pleochroismus ist nur an den grünen, nicht an den gelbbraunen Feldern wahrnehmbar. Die Absorption ist für $c > a$; c = dunkler schmutziggraugrün, a = heller schmutziggraugrün. Zwischen gekreuzten Nicols ist der Dysanalyt keineswegs, wie von Hauser[2] angegeben wird, isotrop, sondern deutlich doppelbrechend.

Schnitte nach der „Würfel"fläche zerfallen in optisch verschieden orientierte doppelbrechende Felder. Ein Teil der Felder löscht diagonal zu den „Würfel"-kanten aus und zeigt Graublau bis klareres Grau erster Ordnung als Polarisationsfarbe. Im konvergenten Licht tritt auf diesen Feldern immer die optische Normale b, senkrecht aus, c und a liegen in den Diagonalen der „Würfel"fläche und zwar fällt bei einem Teil der Felder c in dieselbe Diagonale, wie bei den andern a.

[1] Eine eingehende Untersuchung über das optische Verhalten des Dysanalyts hat Herr Dr. Soellner inzwischen an anderer Stelle mitgeteilt: J. Soellner, Die optischen Eigenschaften des Dysanalyts von Vogtsburg und von Schelingen im Kaiserstuhl. Zentralblatt f. Mineralogie 1912, S. 310.

[2] O. Hauser, Über den sog. Dysanalyt von Vogtsburg im Kaiserstuhl. Zeitschr. f. anorg. Chem. 60, 237 (1908).

Ein anderer Teil der Felder ist im Vergleich zu den vorigen außerordentlich schwach doppelbrechend. Diese löschen gerade, parallel den „Würfel"kanten aus. Im konvergenten Licht zeigen sie immer einen fast senkrechten Austritt einer optischen Achse eines optisch zweiachsigen Minerals. Die Achsenebene geht teils der einen „Würfel"kante, teils der andern „Würfel"kante parallel. Diese optischen Verhältnisse sind also ganz ähnlich denen, wie sie der Perowskit zeigt, und lassen sich am besten erklären durch polysynthetische Zwillingsbildung eines Körpers von rhombischer Symmetrie und pseudoregulärem Habitus. Das einfache Dysanalytindividuum würde begrenzt durch ein rhombisches Prisma mit einem Winkel von nahezu 90° und Basis. Die Achsenebene verläuft parallel der Basis. Auf den Prismenflächen hat man nahezu senkrechten Austritt jeweils einer Achse. Der scheinbar einfache „Würfel" des Dysanalyts stellt einen polysynthetischen Vielling nach zwei verschiedenen Gesetzen dar, Zwillingsbildung nach ∞ P (scheinbar ∞ O ∞) und P (scheinbar ∞ O). Eine jede „Würfel"fläche des Dysanalyts setzt sich aus Basis und Prismenflächen zusammen.

Im Dünnschliff zeigt sich eine gute Spaltbarkeit nur nach ∞ P, eine weniger gute nach ∞ P $\overline{\infty}$ (c = b).

Sehr häufig zeigt der Dysanalyt, wie die Untersuchung im Dünnschliff lehrt, teilweise eine Umwandlung in eine grauweise, trübe „leukoxen"artige Substanz, die ganz ähnlich aussieht, wie der Leukoxen bei andern titanreichen Mineralien (Titaneisen usw.). Wahrscheinlich entspricht der Dysanalytleukoxen aber nicht dem Titanit, wie das bei dem Titaneisenleukoxen der Fall ist, da die Analyse nur eine ganz geringfügige Menge von SiO_2 ergibt, sondern einer reinen Titanverbindung. Der Perows-

kit zeigt übrigens eine ganz entsprechende Leukoxenumwandlung."

Der Dysanalyt besitzt das spezifische Gewicht 4,26. Seine Härte ist 5,5. Er ist sehr spröde und läßt sich daher leicht pulvern. Er ist unschmelzbar.

Die Aufschließung geschah zunächst durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat in folgender Weise.

Im Platintiegel wurden erst etwa 10 g Kaliumpyrosulfat eingeschmolzen, dann wurde der Dysanalyt zugegeben und mit feingepulvertem Pyrosulfat bedeckt. Durch diese Art der Beschickung erreicht man, daß der Dysanalyt in einer Schmelze nahezu vollständig aufgeschlossen wird, während sich sonst leicht Klumpen bilden, die vom Pyrosulfat nicht angegriffen werden. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis ein hellgelber, blasenfreier Schmelzfluß entstanden war. Die Schmelze wurde unter Zusatz von Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd mit Wasser ausgelaugt, wodurch die Erdsäuren und auch das gebildete Calciumsulfat leicht in Lösung gehen. Der Rückstand wurde abfiltriert, zur Wägung gebracht und die Kieselsäure durch Abrauchen mit Flußsäure bestimmt. Der im Tiegel verbleibende Rückstand wurde wieder mit Pyrosulfat aufgeschlossen und die Lösung der Schmelze mit der andern vereinigt. Die Lösung wurde doppelt mit kohlensäurefreiem Ammoniak gefällt. Hierbei muß das Wasserstoffsuperoxyd durch Erwärmen zerstört werden, sonst gehen die Erdsäuren teilweise ins Filtrat und fallen beim Eindampfen desselben wieder aus.

Um die Bildung kolloidaler Lösungen zu vermeiden, wurden alle erdsäurehaltigen Niederschläge mit Ammoniumnitrat (2 %) ausgewaschen, was sich besser als das von Weiss und Landecker empfohlene halbprozen-

tige Ammoniak bewährte. Zur Abscheidung der Erdsäuren wurde die Lösung des Niederschlags in Schwefelsäure vorsichtig mit Ammoniak neutralisiert (es darf hierbei kein Niederschlag entstehen), dann mit einer reichlichen Menge schwefliger Säure versetzt, mit einem Uhrglase bedeckt und auf dem Wasserbade erwärmt. Titan- und Niobsäure fallen auf diese Weise in leicht filtrierbarer, flockiger Form quantitativ aus. Das Erwärmen wurde hierbei so lange fortgesetzt, bis sich die Erdsäuren zu Boden gesetzt hatten.

Wenn die Säure durch Ammoniak nicht genügend abgestumpft wird, bleiben geringe Mengen Titansäure in Lösung, die leicht kolorimetrisch bestimmt werden können; Niob fällt bei genügendem Zusatz von schwefliger Säure quantitativ aus. Der Niederschlag wurde in verdünnter Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd gelöst und die Fällung nochmals wiederholt. Die vereinigten Filtrate wurden eingedampft und mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde in Salpetersäure gelöst und nochmals zur Trockne verdampft. Aus der Lösung des Rückstandes wurden die seltenen Erden nach Aars[1] ausgefällt. Eisen, Mangan, Aluminium und etwa noch vorhandenes Titan wurden zusammen mit Ammoniak gefällt. Letzteres wurde kolorimetrisch bestimmt, das Eisen nach vorausgegangener Reduktion mit Schwefelwasserstoff titriert. Das Mangan wurde durch Kochen mit zehnprozentiger Ammonpersulfatlösung, der etwas Silbernitrat zugesetzt wurde, in Übermangansäure übergeführt und letztere ebenfalls kolorimetrisch bestimmt. Das Aluminium wurde nach verschiedenen

[1] L. A. Aars, Über die analytische Bestimmung von Beryllium und den sog. seltenen Erden. Inaug.-Dissertation Freiburg i. Br. 1905, S. 30.

Methoden bestimmt. Zuerst wurde nach Entfernung der seltenen Erden nach der Vorschrift von E. T. Allen[1] das Aluminium mit Phenylhydrazin gefällt. Bei andern Analysen wurde es durch Schmelzen mit Ätznatron vom Eisen getrennt oder auch nach Bestimmung von Eisen und Titan aus der Differenz berechnet.

Das Calcium wurde in der üblichen Weise als Oxalat gefällt und als Oxyd gewogen. Von Magnesium waren nur Spuren vorhanden. Die Alkalibestimmung wurde nach Aufschließung mit Flußsäure vorgenommen, da sich der Dysanalyt nach der Methode von L. Smith nicht aufschließen läßt.

Kleinere Mengen Dysanalyt lassen sich auch mit konzentrierter Schwefelsäure aufschließen[2]. Etwa 0,5 g Substanz werden in einer Platinschale mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Die Schale wurde mit einem Uhrglase bedeckt und erwärmt, bis die Schwefelsäure zu stoßen anfing, was nach etwa 20 Minuten eintrat. Die Schale wurde nun in ein großes Becherglas gestellt, etwa 600 ccm Wasser hinzugegeben und 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit war fast alles in Lösung gegangen. Es wurde nun Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt und in derselben Weise wie vorher verfahren.

Die von der Niobsäure getrennte Titansäure wurde stets auf Anwesenheit der ersteren geprüft. Sie wurde in Flußsäure gelöst, die Lösung mit Kaliumkarbonat neutralisiert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde geschmolzen und die so erhaltenen Doppel-

[1] E. T. Allen, Precipitation and Separation by weak organic Bases. Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 421 (1903).

[2] F. W. Mar, On the so-called Perofskite from Magnet-Cove (Arkansas). Amer. Journ. of Science (3. Ser.) 40, 403 (1890).

fluoride in Salzsäure gelöst und mit Zink reduziert. Es trat hierbei nur eine sehr schwache grünliche Färbung auf, es war also alles Niob entfernt.

Die Analyse des Dysanalyts ergab folgende Zahlen:

	1	2	3	Mittel	Knop	Hauser
SiO_2	0,32	0,28	0,26	0,29	2,31	2,21
TiO_2	48,23	48,38	64,10	48,31	40,57	50,93
Nb_2O_5	16,19	16,04		16,12	22,73	4,86
CaO	21,89	21,66	21,47	21,63	19,36	25,60
Ce_2O_3 (La_2O_3)	3,37	3,49	3,09	3,32	5,58	2,80
FeO	5,32	5,44	5,30	5,35	5,70	9,22
Al_2O_3	1,09	1,40	1,25	1,25	—	—
K_2O	0,45	0,32	—	0,39	—	—
Na_2O	4,34	4,05	—	4,20	3,50	4,37
MnO	—	0,02	—	0,02	0,42	0,23
MgO	Spuren	—	—	—	Spur	—
	101,20	101,08	—	100,88	100,17	100,22

Alle Werte beziehen sich auf die bei 120° getrocknete Substanz.

1. 1,0463 g Subst.: 0,0034 g SiO_2; 0,5049 g TiO_2; 0,1692 g Nb_2O_5; 0,0371 g Cererden; 0,0698 g Fe_2O_3; 0,0114 g Al_2O_3; 0,2291 g CaO.

   0,5068 g Subst.: 0,0450 g $KCl + NaCl$ und 0,0118 g K_2PtCl_6.

2. 1,0388 g Subst.: 0,0029 g SiO_2; 0,5028 g TiO_2; 0,1666 g Nb_2O_5, 0,0380 g Cererden; 0,0628 g Fe_2O_3; 0,0149 g Al_2O_3; 0,2250 g CaO.

   0,7288 g Subst.: 0,0594 g $KCl + NaCl$ und 0, 0120 g K_2PtCl_6.

3. 0,9278 g Subst.: 0,0024 g SiO_2; 0,5947 g Erdsäuren; 0,0301 g Cererden; 0,0552 g Fe_2O_3; 0,0110 g Al_2O_3; 0,1992 g CaO.

Eine nach Demarçay ausgeführte Trennung der Erdsäuren ergab 47,37 % TiO_2 und 16,71 % Nb_2O_5, zusammen 64,08 % Erdsäuren.

0,5277 g Subst.: 0,2500 g TiO_2 und 0,0882 g Nb_2O_5.

Zur Kontrolle wurde die Titansäure noch kolorimetrisch bestimmt.

Es wurde etwa 0,1 g Dysanalyt mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen und die Lösung der Schmelze mit Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd auf 500 ccm aufgefüllt. Es wurde nun im Hillebrandschen Kolorimeter mit einer Titanlösung, die im Kubikzentimeter 0,5 mg TiO_2 enthielt, verglichen. Ich erhielt folgende Versuchsreihen:

	Dysanalytlösung	Wasserzusatz zu derselben	Ergebnis
1. 0,1020 g Subst.	20 ccm	20 ccm	49,0 % TiO_2
	20 „	20 „	49,0 % „
	20 „	19 „	47,7 % „
		Mittel	48,6 % TiO_2
2. 0,1027 g Subst.	20 „	18,5 „	47,3 % „
	25 „	23 „	47,1 % „
	25 „	23,5 „	47,6 % „
	20 „	18—19 „	47,6 % „
	25 „	24 „	47,8 % „
	25 „	22 „	46,2 % „
		Mittel	47,3 % TiO_2

Der Endpunkt war des hohen Gehalts an Titan wegen schwer zu erkennen; es wurde beim Verdünnen ein Punkt erreicht, wo ein Wasserzusatz von 1 bis 3 ccm keine deutliche Farbänderung mehr hervorrief. Hieraus erklären sich die Unterschiede in den einzelnen Be-

stimmungen; doch geben diese eine gute Kontrolle für die auf gewichtsanalytischem Wege gefundenen Zahlen.

Wie Vergleichungen von Titanlösungen mit bekanntem Gehalt zeigten, sind die Beobachtungsfehler bald positiv, bald negativ, je nachdem man die zu untersuchende Lösung oder die Vergleichslösung verdünnen muß.

Aus diesen Zahlen berechnen sich, wenn man die kolorimetrischen Bestimmungen unberücksichtigt läßt, für die einzelnen Bestandteile folgende Molekularverhältnisse:

SiO_2	0,0048
TiO_2	0,6025
Nb_2O_5	0,0601
CaO	0,3857
Ce_2O_3	0,0101
Al_2O_3	0,0122
FeO	0,0744
Na_2O	0,0676
K_2O	0,0041
MnO	0,0003

Berücksichtigt man die auf kolorimetrischem Wege erhaltenen Werte und die Bestimmung der Erdsäuren nach Demarçay ebenfalls, indem man aus der Summe der Erdsäuren und den gefundenen Titansäurewerten den Gehalt an Niobsäure berechnet, so erhält man die Zahlen:

		Molekularverhältnis
TiO_2	47,56 %	0,5937
Nb_2O_5	16,69 %	0,0625

Da eine kolorimetrische Titanbestimmung, die ich in einer selbst gesammelten Probe ausführte, von den

früher gefundenen Werten stark abwich, so wurde auch von dieser Probe eine vollständige Analyse ausgeführt. Die Erdsäuren wurden hierbei nach der DEMARÇAYschen Methode getrennt und das Titan außerdem in besonderen Proben mit dem AUTENRIETH-KÖNIGSBERGERschen Kolorimeter bestimmt. Meinen Erfahrungen nach ist es überhaupt am richtigsten, beide Säuren zusammen zu bestimmen und den Titangehalt in einer besonderen Probe kolorimetrisch zu ermitteln. Man schließt dadurch alle mehr oder weniger fraglichen Trennungsmethoden aus.

Die Analyse ergab die Werte:

	1	2	Mittel	Mol.-Verhältnis
SiO_2	0,35	0,31	0,33	0,0055
TiO_2	38,96	38,44	38,70	0,4829
Nb_2O_5	25,90	26,08	25,99	0,0970
CaO	23,51	—	23,51	0,4188
Ce_2O_3 (La_2O_3)	2,98	3,17	3,08	0,0094
FeO	5,75	5,62	5,69	0,0792
Al_2O_3	0,99	0,65	0,82	0,0080
K_2O	0,44	—	0,44	0,0047
Na_2O	1,72	—	1,72	0,0277
MgO, MnO	Spuren	—	—	—
	100,60		100,28	

1. 0,6268 g Subst.: 0,0022 g SiO_2; 0,2432 g TiO_2; 0,1617 g Nb_2O_5; 0,0195 g Cererden; 0,0399 g Fe_2O_3; 0,0062 g Al_2O_3; 0,2620 g $CaCO_3$.
   0,6938 g Subst.: 0,0272 g KCl+NaCl und 0,0048 g K_2PtCl_6.
2. 0,5724 g Subst.: 0,0018 g SiO_2; 0,2192 g TiO_2; 0,1487 g Nb_2O_5; 0,0190 g Cererden; 0,0348 Fe_2O_3; 0,0037 g Al_2O_3.

Für die kolorimetrische Titanbestimmung wurde das eine Mal 0,1346 g Dysanalyt, das zweite Mal 0,1070 g aufgeschlossen und zu 500 ccm gelöst. Im ersten Falle erhielt ich 37,33% TiO_2, im zweiten Falle 37,38%; Mittel 37,36%.

Berücksichtigt man wie vorhin die kolorimetrisch gefundenen Werte, so erhält man:

		Molekularverhältnis
TiO_2	37,90%	0,4729
Nb_2O_5	26,62%	0,0993

Der besseren Vergleichung wegen führe ich die Analysen der beiden Dysanalytproben mit Berücksichtigung der kolorimetrischen Bestimmungen nebeneinander auf.

	Probe I	Molekular-verhältnisse	Probe II	Molekular-verhältnisse
SiO_2	0,29	0,0048	0,33	0,0055
TiO_2	47,56	0,5937	37,95	0,4738
Nb_2O_5	16,69	0,0625	26,48	0,0992
CaO	21,63	0,3857	22,96	0,4090
Ce_2O_3	3,32	0,0101	3,07	0,0093
Al_2O_3	1,25	0,0122	0,82	0,0080
FeO	5,35	0,0744	5,67	0,0789
Na_2O	4,20	0,0676	1,72	0,0277
K_2O	0,39	0,0041	0,44	0,0047
MnO	0,02	0,0003	—	—
	100,70		100,44	

Um zu entscheiden, ob die Verschiedenheit an der Zusammensetzung oder an der Art der Vorbehandlung liegt, wurde frischer Dysanalyt einige Stunden mit konz. Salzsäure gekocht und die Lösung analysiert.

In Lösung gegangen waren 7,32 %, davon waren:

		Molekularverhältnis
TiO_2	1,69	0,0212
Nb_2O_5	1,52	0,0057
FeO	2,26	0,0314
CaO	1,59	0,0283
	7,32	

0,4954 g Subst.: Rückstand 0,4592 g; 0.0084 g TiO_2; 0.0077 g Nb_2O_5; 0,0125 g Fe_2O_3. Das CaO wurde aus der Differenz berechnet.

Aus diesen Zahlen ergibt sich ohne weiteres, daß die Unterschiede in der Zusammensetzung der beiden Proben ursprüngliche sind und nicht etwa erst durch eine verschiedene Behandlung mit Säure hervorgerufen wurden. In letzterem Fall hätte der Gehalt an Kalk und Eisenoxydul viel stärker abnehmen müssen als der Gehalt an Niobsäure. Wir müssen also annehmen, daß die Zusammensetzung der einzelnen Dysanalytkristalle an verschiedenen Stellen des Vorkommens verschieden ist.

Versucht man aus den Molekularverhältnissen, wie sie sich aus der ersten Analyse ergeben, eine allgemeine Formel für den Dysanalyt aufzustellen, so kommt man zu folgendem Ergebnis.

Die Summe der basischen Oxyde beträgt 0,5544, während sich für die Säuren 0,6610 ergibt. Dieser Überschuß an Säuren kann zum Teil auf einer beginnenden Leukoxenbildung beruhen. Wenn auch für die Analyse die besten Kristalle ausgelesen waren, so zeigte es sich doch bisweilen, daß äußerlich vollkommen frisch erscheinende Kristalle im Innern bereits etwas zersetzt waren. In der Hauptsache ist der Säureüberschuß aber

doch wohl auf die Beimengung eines sauren Bestandteiles zurückzuführen, in dem in ähnlicher Weise wie beim Titanit oder Zirkelit auf die gleiche Menge Base die doppelte Menge Säure kommt. Berechnet man unter dieser Voraussetzung aus den angeführten Zahlen eine allgemeine Formel für den Dysanalyt, so erhält man hierfür annähernd den Ausdruck $RO \cdot Nb_2O_5 + 6\,[RO \cdot TiO_2] + 1^1/_2\,[RO \cdot 2TiO_2]$ oder $RNb_2O_6 + 6\,RTiO_3 + 1^1/_2\,RTi_2O_5$.

In dieser Formel bedeutet R: Ca, Fe, Na_2, $[CeO]_2$, $[AlO]_2$.

Das Verhältnis des Metatitanats zum Niobat ist also das gleiche, wie es auch Knop aus seiner Analyse abgeleitet hat. Dazu kommt dann noch in geringerer Menge das Polytitanat.

Berechnet man die zweite Analyse in gleicher Weise, so erhält man für die Summe der sauren Oxyde 0,5854, während die Summe der Basen 0,5478 beträgt. Der Überschuß an Säure ist also hier sehr viel kleiner. Als allgemeine Formel ergibt sich annähernd $RO \cdot Nb_2O_5 + 4\,RO \cdot TiO_2 + {}^1/_2\,RO \cdot 2\,TiO_2$ oder $RNb_2O_6 + 4\,RTiO_3 + {}^1/_2\,RTi_2O_5$. Das Verhältnis des Niobats zum Metatitanat ist demnach 1 : 4; außerdem ist die Menge des Polytitanats sehr viel geringer.

Wenn der Niobgehalt des Dysanalyts so stark wechselt, so ist es an sich natürlich nicht unmöglich, daß er auch einmal so gering wird, wie ihn Hauser bestimmt hat. Im allgemeinen ist er jedoch so erheblich, daß es durchaus gerechtfertigt ist, den Dysanalyt als ein selbständiges Mineral anzusehen und ihm demgemäß auch seinen alten Namen zu belassen.

Trennung der seltenen Erden.

Zur Bestimmung der seltenen Erden wurden ungefähr je 50 g nicht ganz reiner Dysanalyt mit Pyrosulfat aufgeschlossen. Die Schmelze wurde mit Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd in Lösung gebracht. Die Erdsäuren wurden anfangs durch mehrtägiges Kochen über freier Flamme, später durch Erwärmen mit schwefliger Säure auf dem Wasserbade abgeschieden. Das Filtrat wurde nahezu zur Trockne verdampft, worauf die seltenen Erden in derselben Weise wie bei der Gesamtanalyse ausgefällt wurden. Die so erhaltenen Oxalate wurden durch wiederholtes Abrauchen mit Schwefelsäure in Sulfate übergeführt. Deren Lösung wurde mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag wieder in Salpetersäure gelöst, da bei Anwesenheit von Schwefelsäure bei der Fällung des Thors leicht basisches Cersulfat mit ausfällt. Es wurde nun die schwach saure Lösung nach den Angaben von Benz[1] mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt, wodurch Thor ausfallen soll. Es entstand auch ein geringer Niederschlag, der wieder in Salpetersäure gelöst wurde. Identifikationsreaktionen mit Natriumnitrit[2] und Natriumazid[3] zeigten jedoch, daß kein Thor vorhanden

[1] E. Benz, Die Abscheidung des Thoriums mit Wasserstoffsuperoxyd. Zeitschr. f. angewandte Chemie 1902, 303.

[2] Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie. 2. Auflage 1900, S. 583.

[3] L. M. Dennis und F. L. Kortright, Trennung des Thoriums von den seltenen Erden der Cer- und Yttriumgruppe durch stickstoffwasserstoffsaures Kalium. Zeitschr. f. anorganische Chemie 6, 35.

war. Eine mit Strychnin[1] ausgeführte Probe bewies die Gegenwart von Cer.

Beim zweiten Aufschluß wurden die erhaltenen Oxalate mit Ammoniumoxalat ausgekocht und diese Lösung auf Thor geprüft. Auch hier fand sich kein Thor vor.

Die Abscheidung des Cers wurde nach verschiedenen Methoden vorgenommen. Erst wurde versucht, es durch Kochen als basisches Nitrat zu fällen, doch war die Fällung nicht quantitativ.

Das Filtrat wurde deshalb mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Natriumacetat[2] annähernd neutralisiert. Nach Zusatz einiger Tropfen Natriumhypochlorit wurde zum Sieden erhitzt. Das ausgefallene Cerhydroxyd wurde wieder in Salpetersäure gelöst und mit Ammoniak gefällt.

Da Herr Professor Meyer spektralanalytisch die Anwesenheit von Lanthan nachgewiesen hatte, wurden die Niederschläge nun nach der Mosanderschen[3] Chlormethode weiter behandelt. Man behandelt hierbei die Erden mit Natronlauge und leitet Chlor ein. Das Cer wird dadurch zu Cerihydroxyd oxydiert, das sich am Boden absetzt, Lanthan bleibt in Lösung.

Die zweite Probe wurde erst zweimal nach der Chlormethode, dann nach der ihr ähnlichen, von Browning und Roberts[4] herrührenden Methode behandelt. Es

[1] Böhm, Die Darstellung der seltenen Erden, Leipzig 1905. 1, 92.

[2] R. Fresenius und E. Hintz, Über die Untersuchung der Thornitrate des Handels und die Trennung von Thorerde und Ceroxyd. Zeitschr. f. analyt. Chem. 35, 530 (1876).

[3] Liebigs Ann. d. Chem. u. Pharm. 48, 211 (1843).

[4] Ph. E. Browning und E. J Roberts, Der Ersatz des Chlors durch Brom und Jod bei der Trennung des Cers von den anderen Ceriterden. Zeitschr. f. anorg. Chemie 64, 302 (1909).

wird hierbei statt Chlor Brom verwendet und nach den Angaben der Verfasser kommt man hierbei viel leichter zum Ziele.

Im Filtrate wurde das Lanthan mit Oxalsäure abgeschieden.

Ich erhielt hierbei folgendes Verhältnis:

$$Ce_2O_3 : La_2O_3 = 2 : 1.$$

Untersuchung auf Uran.

Da der Dysanalyt nach den Untersuchungen von Herrn Prof. Meyer radioaktiv ist und die Aktivität durch einen Gehalt an Radium hervorgerufen wird, war es von Wichtigkeit, auf die Gegenwart von Uran zu prüfen. Nach den Messungen der Radioaktivität war allerdings nur ein Gehalt von etwa 1—2 mg Uran auf 100 g Dysanalyt zu erwarten.

Es wurden daher zuerst die bekannten Methoden für den Urannachweis auf ihre Empfindlichkeit geprüft.

Die Reaktion mit Ammoniumcarbonat und Wasserstoffsuperoxyd erwies sich für diese Zwecke nicht empfindlich genug.

Auch mit Thiosinamin nach Lemaire[1] erreichte die Empfindlichkeit sehr bald ihre Grenze; auch wenn eine 15prozentige Lösung des Reagenzes angewendet wurde.

Bei diesen Versuchen wurde beobachtet, daß Uranylsalze durch einen Überschuß an Alkohol zu einem blauen, wasserunlöslichen (aber säurelöslichen) Pulver reduziert werden; mit Oxalsäure und Alkohol fällt ein leicht filtrierbarer Niederschlag aus (vielleicht Urano-Oxalat).

Mit Äthylendiamin nach Siemssen[2] erhielt ich mit

[1] P. Lemaire, Neue Unterscheidungsreaktion der Uran- und Kadmiumsalze. Chem. Zentralblatt 1909, I, 2017.

[2] J. A. Siemssen, Eine Reaktion auf Uransalze. Chem.-Ztg. 35, 139 (1911).

einer einprozentigen Uranlösung ebenfalls keinen Niederschlag mehr.

Dagegen erwies sich die Prüfung mit Ferrocyankalium als sehr empfindlich. 1 ccm einer Uranlösung entsprechend 0,64 mg Uran ergab mit einer einprozentigen Ferrocyankaliumlösung noch eine deutliche Braunfärbung. Mit stärkerer Ferrocyankaliumlösung wird die Reaktion durch die Eigenfarbe derselben undeutlich. 1 ccm der Uranlösung wurde dann auf das Zehnfache verdünnt, mit Ferrocyankalium wieder auf Uran geprüft, wobei aber keine Färbung eintrat; auf 1 ccm eingedampft, gab die Lösung die Uranreaktion wieder. Wurde 1 ccm der Lösung aufs Doppelte verdünnt, so wurde gerade die Grenze der Sichtbarkeit erreicht. Diese Farbreaktionen wurden in kleinen, auf weißes Papier gestellten Uhrgläsern ausgeführt und die Färbungen stets mit der einer gleichen Menge reinem Wasser verglichen, das mit der gleichen Menge Ferrocyankaliumlösung versetzt wurde.

Dann stellte ich mir eine Lösung her aus 10,35 g TiO_2, 6,92 g $CaCO_3$, 5,35 g $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ und 0,10 g CeO_2. Zu diesem der Zusammensetzung nach dem Dysanalyt ähnlichem Gemisch setzte ich 2 ccm Uranlösung = 1,28 mg Uran zu und versuchte daraus das Uran wieder abzuscheiden. Die Niederschläge, die nach den üblichen Trennungsmethoden erhalten wurden, gaben trotz gutem Auswaschen beim Versetzen mit Ferrocyankalium starke Braunfärbung. Um das gebildete $(UO_2)_2\ Fe(CN)_6$ in Lösung zu bringen, wurden deshalb alle Niederschläge mit Ammoniak behandelt. Nach Zerstörung der komplexen Cyanide wurden mit der Lösung Mikroreaktionen mit Natriumacetat und Thalliumsulfat

ausgeführt[1]; doch ließ sich selbst durch diese empfindlichen Reaktionen kein Uran nachweisen.

Die Braunfärbung ist durch eine Reaktion des Ferrocyankaliums mit der gefällten Titansäure bedingt; eine reine Titansäurelösung gab genau die gleiche Reaktion.

Bei dem Dysanalyt erhielt ich ebenfalls beim Übergießen der gefällten Säuren mit Ferrocyankaliumlösung eine Braunfärbung.

Um das Uran nun in einem Teile anzureichern, wurde die Pyrosulfatschmelze nur in Wasser und Schwefelsäure gelöst, diese mit Ammoniak abgestumpft und nun mit Oxalsäure und Alkohol versetzt, um das Uran mit den seltenen Erden zusammen als Uranoxalat auszufällen. Der Niederschlag, den ich auf diese Weise erhielt, gab mit Ferrocyankalium starke Braunfärbung. Es wurden nun sämtliche aus den verschiedenen Dysanalytschmelzen herstammenden Niederschläge ebenfalls mit Ferrocyankaliumlösung behandelt, mit Ammoniak ausgezogen und die beiden Lösungen miteinander vereinigt. Beim Kochen schied sich eine geringe Menge eines gelben Niederschlags ab, der äußerlich die Eigenschaften des Uranhydroxyds zeigte. Die Lösung wurde zur Zerstörung der Cyanide mit Ammoniumpersulfat gekocht. Die Trennung des Urans von Eisen wurde erst nach der von Jannasch[2] vorgeschlagenen Methode mit Hydroxylamin versucht. Nach dem Fällen mit Ammoniak konnte im Filtrate jedoch Uran nicht nachgewiesen werden. Es

[1] H. Behrens, Anleitung z. mikrochem. Analyse. 2. Aufl. Hamburg u. Leipzig 1899, S. 128.

[2] P. Jannasch, Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse. 2. Aufl. Leipzig 1904, S. 162.

wurde deshalb das gefällte Eisenhydroxyd wieder gelöst und kalt mit Ammoniumcarbonat gefällt. Es konnte aber auch jetzt im Filtrat kein Uran nachgewiesen werden.

Es wurde nun 10 g ganz reiner Dysanalyt aufgeschlossen, die Schmelze in Wasser und Schwefelsäure gelöst und zur Entfernung von etwa vorhandenem Kupfer Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Filtrat wurde gekocht. Die abgeschiedenen Erdsäuren wurden durch Ferrocyankaliumlösung blutrot gefärbt.

Zum Vergleich wurde frisch gefällte Titansäure mit derselben Ferrocyankaliumlösung geschüttelt. Die Titansäure wurde hierbei braun gefärbt.

Mit der aus dem Dysanalyt stammenden Titansäure wurden noch Boraxperlen gemacht; es zeigte sich nur die Titanfärbung und kein Kupfer.

Durch die letzten Versuche dürfte wohl die Anwesenheit von Uran nachgewiesen sein. Die Menge ist aber derart gering, daß ein direkter Nachweis mit den heute bekannten Reaktionen nicht möglich ist.

Magneteisen von Vogtsburg.

Bei der Aufbereitung des Dysanalyts wurde eine große Menge Magneteisen als Nebenprodukt erhalten.

Das Vorkommen dieses Minerals im körnigen Kalk des Badberges bei Vogtsburg ist schon lange bekannt. Eisenlohr[1] behandelt es unter dem Namen Titaneisen zusammen mit dem Magnetit der basaltischen Gesteine, dessen Titangehalt Ittner bereits qualitativ nachgewiesen hatte. Knop[2] hat den basaltischen Magnetit, sowie auch den im körnigen Kalk von Schelingen vorkommenden Magnoferrit quantitativ analysiert. Zum Vergleich erschien es wünschenswert, auch den Magnetit von Vogtsburg zu untersuchen, insbesondere daraufhin, ob es sich hier wie bei Schelingen um Magnoferrit handelt.

Das mit dem Magneten ausgezogene Mineral bestand aus rostfarbenen Körnern, welche teilweise noch Oktaederflächen zeigten, doch waren gut ausgebildete Kristalle nicht aufzufinden. Es wurden die besten Stücke ausgelesen und grob gepulvert erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Natronlauge ausgekocht. Hierauf wurde die Substanz fein gepulvert und die Behandlung mit Salzsäure und Natronlauge wiederholt. Schließlich wurde das Pulver mit Thouletscher Lösung getrennt.

Da Magneteisen sich im feuchten Zustande leicht

[1] O. Eisenlohr, Geognost. Beschr. des Kaiserstuhls. Inaug.-Dissertation Heidelberg 1829 S. 76.

[2] A. Knop, Der Kaiserstuhl im Breisgau. Leipzig 1892, S. 16.

oxydiert, wurde es mit Alkohol getrocknet. Auf diese Weise wurde ein schwarzes, metallisch glänzendes Pulver erhalten.

Das Magneteisen löst sich leicht in konzentrierter Salzsäure. Es hinterbleibt ein geringer Rückstand, der aus Kiesel- und Titansäure besteht. Die erstere wurde durch Abrauchen mit Flußsäure, die letztere kolorimetrisch bestimmt, ebenso die in Lösung gegangene Titansäure.

Eisen und Aluminium wurden doppelt mit Ammoniak gefällt. Nach der Wägung der Oxyde wurde das Eisen auf massanalytischem Wege ermittelt. Im Filtrat wurde das Magnesium bestimmt. Die Bestimmung des Eisenoxyduls wurde nach der Mitscherlichschen Methode versucht, doch war der Aufschluß hierbei nie vollständig. In Flußsäure ist das Magneteisen ebenfalls schwer löslich, so daß auch die Methode von Pebal-Doelter nicht verwendet werden konnte. Es wurde deshalb der Magnetit im Kohlensäurestrom in konzentrierter Salzsäure gelöst und nach Zugabe von Phosphorsäure-Mangansulfatlösung mit Permanganat titriert. Eine Prüfung auf Mangan mittels Bleisuperoxyd und Salpetersäure zeigte dessen Abwesenheit.

Die Analyse ergab folgende Werte:

	1	2	Mittel
SiO_2	0,31	0,37	0,34
TiO_2	4,62	4,77	4,70
Fe_2O_3	62,36	62,43	62,39
FeO	23,32	23,16	23,24
Al_2O_3	6,58	7,03	6,80
MgO	2,61	2,57	2,59
	99,80	100,33	100,06

1. 0,8650 g Subst.: 0,0026 g SiO_2; 0,8604 g Oxyde, davon 0,0400 g TiO_2 und 0,7636 g Fe_2O_3; 0,0625 g $Mg_2P_2O_7$.
2. 0,7336 g Subst.: 0,0027 g SiO_2; 0,7334 g Oxyde, davon 0,0350 g TiO_2 und 0,6468 g Fe_2O_3; 0,0521 g $Mg_2P_2O_7$.

FeO-Bestimmung.

1. 0,2495 g Subst.: 6,6 ccm $KMnO_4$ (n = 0,1227).
2. 0,3617 g Subst.: 9,2 ccm $KMnO_4$ (n = 0,1227).

Aus diesen Zahlen ergeben sich folgende Molekularverhältnisse:

SiO_2	0,0056
TiO_2	0,0587
Fe_2O_3	0,3907
FeO	0,3235
Al_2O_3	0,0665
MgO	0,0642

Da es außerordentlich schwer ist, ganz reines Material zu erhalten, kann man wohl die Kieselsäure, sowie eine entsprechende kleine Menge Magnesia und Tonerde auf beigemengten Glimmer zurückführen.

Die Zusammensetzung des Restes entspricht dann nicht ganz einer Mischung von Magnetit, Pleonast und Titaneisen, sondern enthält darüber hinaus noch einen Überschuß an freiem Eisenoxyd, wie er sehr häufig bei titanhaltigen Magnetiten beobachtet worden ist. Die erhaltenen Werte lassen sich annähernd durch die Formel $4\,FeO \cdot Fe_2O_3 + MgO \cdot Al_2O_3 + FeO \cdot TiO_2 + 2\,Fe_2O_3$ oder $4\,Fe_3O_4 + MgAl_2O_4 + FeTiO_3 + 2\,Fe_2O_3$ darstellen.

Magnoferrit von Schelingen.

Wie schon erwähnt, kommt im Koppitkalk von Schelingen Magnoferrit vor.

Nach einer von G. Wagner auf Veranlassung von Knop ausgeführten Analyse[1] hat er die unter 1 angegebene Zusammensetzung:

	1	2
Fe_2O_3	86,58	67,21
FeO	—	17,43
TiO_2	1,58	1,58
Al_2O_3	4,61	4,61
MgO	8,63	8,63
MnO	1,30	1,30
		100,76

Hierbei ist das gesamte Eisen als Oxyd berechnet. Der Gehalt an FeO wurde zu 17,43 % gefunden. Berücksichtigt man dies bei der Berechnung der Analyse, so erhält man die unter 2 angeführten Zahlen.

Das von mir zur Analyse verwendete Material wurde in gleicher Weise wie der Magnetit von Vogtsburg gereinigt. Die Analyse wurde in gleicher Weise ausgeführt. Das Mangan wurde mit Eisen, Aluminium und Titan zusammen gefällt und dann nach dem Aufschließen mit Pyrosulfat mit Ammoniumpersulfat abgeschieden. Das

[1] Knop, a. a. O. S. 17.

hierbei mit ausgefällte Eisen wurde kolorimetrisch bestimmt. Die Tonerde wurde aus der Differenz berechnet.

Ich erhielt hierbei folgende Zahlen:

	1	2	Mittel
Unlösl. Rückstand	1,12	1,08	1,10
TiO_2	1,13	1,49	1,31
Fe_2O_3	61,96	61,95	61,95
FeO	18,86	18,58	18,72
Al_2O_3	6,49	6,64	6,57
MgO	6,64	6,84	6,74
MnO	3,50	3,31	3,40
	99,70	99,89	99,79

1. 0,9091 g Subst.: 0,0102 g Rückstand; 0,8572 g Oxyde, davon 0,0342 g Mn_3O_4, 0,7541 g Fe_2O_3 und 0,0102 g TiO_2; 0,1667 g $Mg_2P_2O_7$.
   0,8742 g Subst.: 18,7 ccm $KMnO_4$ (n = 0,1227).
2. 0,7341 g Subst.: 0,0079 g Rückstand; 0,6991 g Oxyde, davon 0,0261 g Mn_3O_4, 0,0110 g TiO_2 und 0,6064 g Fe_2O_3; 0,1387 g $Mg_2P_2O_7$.
   0,5449 g Subst.: 14,8 ccm $KMnO_4$ (n = 0,0952).

Der Rückstand besteht zu etwa einem Drittel aus Kieselsäure, enthält außerdem geringe Mengen von Barium, ist aber frei von Eisen und Titan. Das Barium rührt wohl von Barytglimmer her, mit dem die Magnoferritkristalle häufig verwachsen sind. Man muß den Rückstand daher als nicht zum Mineral gehörig betrachten.

Aus den Analysenzahlen berechnen sich folgende Molekularverhältnisse:

TiO_2	0,0163
Fe_2O_3	0,3879
FeO	0,2605

Al_2O_3	0,0643
MgO	0,1672
MnO	0,0479

Diese Werte ergeben fast genau die Formel:

$$15\,FeO \cdot Fe_2O_3 + 6\,MgO \cdot Fe_2O_3 + 4\,MgO \cdot Al_2O_3 + 3\,MnO \cdot Fe_2O_3 + FeO \cdot TiO_2 \text{ oder}$$
$$15\,Fe_3O_4 + 6\,MgFe_2O_4 + MgAl_2O_4 + 3\,MnFe_2O_4 + FeTiO_3.$$

Berechnet man die Knopsche Analyse in der gleichen Weise, so kommt man zu der Formel:

$$11\,FeO \cdot Fe_2O_3 + 9\,MgO \cdot Fe_2O_3 + 2\,MgO \cdot Al_2O_3 + MnO \cdot Fe_2O_3 + FeO \cdot TiO_2 \text{ oder}$$
$$11\,Fe_3O_4 + 9\,MgFe_2O_4 + 2\,MgAl_2O_4 + MnFe_2O_4 + FeTiO_3.$$

Der Magnesiagehalt beträgt somit etwa nur ein Drittel von dem eines reinen Magnoferrits. Es handelt sich hier vielmehr um isomorphe Mischungen von Magnetit mit Magnoferrit, Pleonast, Jacobsit und einer geringen Menge Titaneisen, deren Zusammensetzung im einzelnen in ziemlich weiten Grenzen wechseln kann.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Methoden zur Trennung von Titan und Niob nachgeprüft. Auf Grund der Ergebnisse wurde der Dysanalyt von Vogtsburg im Kaiserstuhl analysiert, wobei auch die darin vorkommenden seltenen Erden voneinander getrennt wurden.

Die Analyse führte zu der Formel:

$$RO \cdot Nb_2O_5 + 6\,RO \cdot TiO_2 + 2\,RO \cdot 2\,TiO_2.$$
$$R = Ca,\ Fe,\ Na_2,\ (CeO)_2,\ (AlO)_2.$$

Außerdem wurde der mit dem Dysanalyt vorkommende Magnetit analysiert, welchem folgende Zusammensetzung zukommt:

$$4\,FeO \cdot Fe_2O_3 + MgO \cdot Al_2O_3 + FeO \cdot TiO_2 + 2\,Fe_2O_3.$$

Endlich wurde der im Schelinger Kalk vorkommende Magnoferrit analysiert, wodurch sich ergab, daß kein reiner Magnoferrit vorliegt, sondern eine isomorphe Mischung von der Zusammensetzung:

$$15\,FeO \cdot Fe_2O_3 + 6\,MgO \cdot Fe_2O_3 + 4\,MgO \cdot Al_2O_3 + 11\,MnO \cdot Fe_2O_3 + FeO \cdot TiO_2.$$

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. W. Meigen im chemischen Universitätslaboratorium zu Freiburg i. Br. (Abt. der naturwiss.-mathem. Fakultät) ausgeführt.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Meigen für den stets gerne erteilten Rat und Unterstützung, sowie für das mir in so reichem Maße bewiesene Wohlwollen herzlich zu danken.

Ferner möchte ich Herrn Prof. Dr. Gattermann für die vielen Anregungen, die ich in seinen Vorlesungen und auf Exkursionen empfing, und für das liebenswürdige Entgegenkommen, das er mir stets erwiesen hat, meinen verbindlichsten Dank aussprechen.